

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-064248

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl.

C07C303/32
C07C309/17

(21)Application number : 2000-182288

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 16.06.2000

(72)Inventor : TANO TETSUO
YOSHIYA MASAHIKA
NISHIO HIROSHI
MATOBA SEIJI
MIYAWAKI YOZO

(30)Priority

Priority number : 11180946 Priority date : 25.06.1999 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF SALT OF ALPHA-SULFOFATTY ACID ALKYL ESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a salt of an α -sulfofatty acid alkyl ester, capable of forming the salt of the α -sulfofatty acid alkyl ester having a good color tone and, preferably, improved in odor generation, without necessitating recovery of a lower alcohol, its purification, its recycle and so on.

SOLUTION: This method for producing a salt of an α -sulfofatty acid alkyl ester comprises a sulfonation process for contacting a fatty acid alkyl ester with sulfonating gas in the presence of a discoloration inhibitor to carry out sulfonation reaction, an esterification process for esterifying the reaction product of the sulfonation process with a lower alcohol, a neutralization process for carrying out neutralization after the esterification process to obtain a neutralized product, a bleaching process for bleaching the neutralized product to obtain a bleached product, and further, preferably, a deodorization process for deodorizing the bleached product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-64248
(P2001-64248A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl.

識別記号

C 0 7 C 303/32
309/17

F I

C 0 7 C 303/32
309/17

テマコード (参考)

4 H 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2000-182288 (P2000-182288)

(22) 出願日 平成12年6月16日 (2000.6.16)

(31) 優先権主張番号 特願平11-180946

(32) 優先日 平成11年6月25日 (1999.6.25)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 田野 哲雄

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 吉屋 昌久

東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低級アルコールの回収、精製、リサイクルなどを必要とせず、色調が良好で、好ましくは臭気を改善した α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩が得られる α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法を提供する。

【解決手段】 着色抑制剤存在下で脂肪酸アルキルエステルとスルホン化ガスを接触させてスルホン化するスルホン化工程と、該スルホン化工程の生成物を低級アルコールによってエステル化するエステル化工程と、該エステル化工程後に中和して中和物を得る工程と、該中和物を漂白して漂白物を得る漂白工程と、好ましくは該漂白物を脱臭する脱臭工程を経て α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色抑制剤存在下で脂肪酸アルキルエステルとスルホン化ガスを接触させてスルホン化するスルホン化工程と、該スルホン化工程の生成物を低級アルコールによってエステル化するエステル化工程と、該エステル化工程後に中和して中和物を得る工程と、該中和物を漂白して漂白物を得る漂白工程を含むことを特徴とする α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法において、漂白物を脱臭する脱臭工程を含むことを特徴とする α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法。

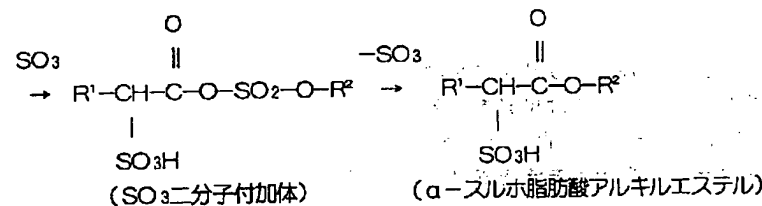
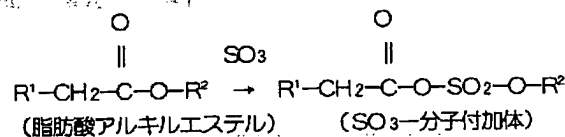
【請求項 3】 請求項 2 に記載の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法において、脱臭工程において、フラッシュ法により脱臭することを特徴とする α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 発明の背景

【発明の属する技術分野】 本発明は、簡単な製造方法工程によって、白色に近い淡色で、かつ好ましくは臭気の少ない α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を製造できる α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法に関する。

【0002】 従来の技術



【0006】 スルホン化ガスと原料は、理論的には等モルで反応する。しかしながら、実際は気液反応であり、反応が逐次反応であるため、スルホン化ガスは等モルよりも過剰に用いられる。この例においては、例えば原料に対して 1.2 倍モルの SO_3 を含むスルホン化ガスを用いる。そして、上述のように反応が逐次反応であるため、スルホン化ガスと接触させた反応物中には、一分子付加体、二分子付加体、未反応の脂肪酸アルキルエステル、およびその他の副生物が含まれている。

【0007】 このため、次に行われる熟成工程においては、二分子付加体からの SO_3 の脱離を促進し、最終的に平衡状態とする。このように熟成工程によって平衡に

【従来の技術】 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩は界面活性剤として用いられ、特に洗浄力が高く、生分解性が良好で、環境に対する影響が少ないため、洗浄剤材料としての性能が高く評価されている。 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩（以下、 α -SF と記すことがある）は、脂肪酸アルキルエステルをスルホン化ガスと接触させてスルホン化し、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステルを製造し、これを中和して得られる。

【0003】 図 10 は従来の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造プロセスの一例を示したフローチャートである。この例において、原料の脂肪酸アルキルエステルのスルホン化工程は、例えばスルホン化ガスを導入し、これと接触させる工程と、この後、所定温度で所定時間保持する熟成工程とからなる。

【0004】 すなわち、原料をスルホン化ガスと接触させると、以下の一般式 (I) で示したように、はじめにアルコキシ基に SO_3 が挿入する反応が起こり、 SO_3 一分子付加体が生成し、さらに SO_3 と反応して α 位にスルホン基が導入され、 SO_3 二分子付加体が生成し、最後にアルコキシ基に挿入した SO_3 が脱離して α -スルホ脂肪酸アルキルエステルが生成する。

【0005】

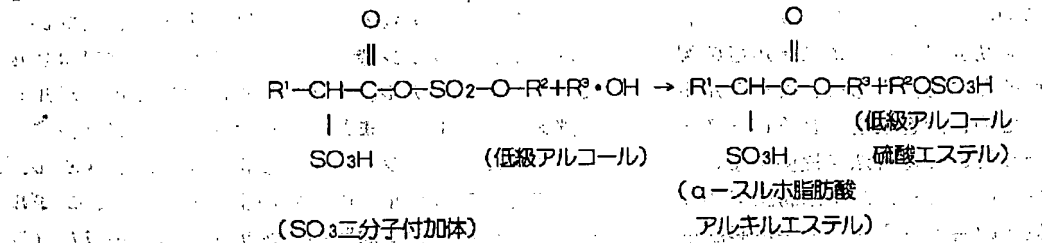
【化 1】

(式中 R^1 、 R^2 はアルキル基を表す。)

達したスルホン化物中には、少なくとも原料に対して過剰分の SO_3 のモル数に相当する二分子付加体が存在する。二分子付加体を中和すると洗浄効果に寄与しない α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩となるため、洗浄剤用途においては二分子付加体の含量をできるだけ低下せしめる必要がある。

【0008】 そこで、熟成工程後に、低級アルコールを添加して、以下の一般式 (II) で示した反応によって、二分子付加体を α -スルホ脂肪酸アルキルエステルとする。この式からわかるように、二分子付加体から α -スルホ脂肪酸アルキルエステルが生成するため、この処理をエステル化工程と称している。

【00.09】



(式中R¹、R²、R³はアルキル基を表す。)

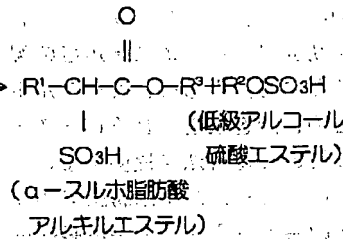
【0・0・10】また、脂肪酸アルキルエステルのスルホン化においては、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステルが着色するため、漂白処理を行う必要がある。図1・0に示したように、漂白処理は低級アルコールとともに過酸化水素水溶液などの漂白剤を添加して、エステル化工程と同時に（以下、エステル化同時漂白工程を記す）。この際、理論的にはスルホン化物中の三分子付加体に対して等モルの低級アルコールが反応するが、漂白剤の作用による副反応によってエステル化に使用される以上の低級アルコールが消費される。このため、この例においては、低級アルコールとしてメタノールを用いる場合には、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステルと三分子付加体の合計（以下、スルホン酸、あるいは単に酸と示す場合がある）に対して30重量%という過剰のメタノールを用いている。また、この例において、過酸化水素はスルホン酸に対して純分で3重量%用いられている。

【0011】について、エステル化と漂白を終えたスルホン化物をアルカリ水溶液中で中和して中和物（ α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩）を得る。この例において、アルカリ水溶液の濃度は20重量%であり、中和物は、活性剤（A1）濃度50重量%程度の水性スラリーとして得られる。前記A1（有効成分、すなわち活性剤）とは、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩と α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩の合計である。

【0・0・1・2】ところで、陰イオン界面活性剤の水性スラリーの粘度は、活性剤濃度が低い範囲においては活性剤濃度の増加に正比例するが、ある程度濃度が大きくなると、特定濃度範囲で粘度が低下し、この濃度範囲よりも大きくなると粘度が上昇するという特有の挙動を示す。このため、製造効率と粘度低下の観点から、好ましくは前記中和物は、低粘度を示す6・0～8・0重量%の活性剤濃度（A・I濃度）に調整される。このため、上述のようにアルカリ水溶液濃度も、このA・I濃度を実現できるように高濃度のものが用いられる。

【0013】また、このとき、低級アルコールが存在すると、以下のふたつの作用により、 α -スルホ脂肪酸シアルカリ塩などの副生物の生成を抑制することができる。すなわち、低級アルコールによって前記中和物の粘度をさらに低下させることができ、中和熱による局所加熱に起因する副生物の生成が抑制できる。特に高濃度の

【化2】



(式中R¹、R²、R³はアルキル基を表す。)

アルカリ水溶液を用いる場合は副反応が発生しやすいため、効果が大きい。また、低級アルコールの存在によって、前記一般式(1-1)において、可逆反応によって α -スルホ脂肪酸アルキルエステルから α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩の前駆体である α -スルホ脂肪酸が生成するのを抑制することができる。このため、中和工程においては、ある程度過剰な低級アルコールが必要とされる。

【0014】したがって、中和物は過剰な低級アルコールを含んでいる。このため、前記中和物を濃縮して低級アルコールを回収し、精製して水分を除去した後に上述のエステル化工程にリサイクルする必要がある。精製によって低級アルコールと分離された水分は、排水処理された後に処分される。このようにして、低級アルコールが除去された中和物をさらに常法によって粉状・粒子状などに成形して製品とする。

【0・0・15】一方、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩は、通常単独では臭気が感じられるため、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を配合した洗浄剤組成物には、例えば、香料のマスキングなどによって臭気を改善する組成が適用されている。その他、特開平08-081669号公報には、ヨウ素価を2以下とし、かつカロチノイド含量を10ppm以下とした脂肪酸アルキルエステルを原料とすることにより、臭気を改善できることが開示されている。また、特開平07-199708号公報には、洗浄剤組成物にゼオライトを配合することによって、臭気が改善できることが開示されている。

【00-16】**【発明が解決しようとする課題】**しかしながら、上述したように従来の製造方法においては、過剰な低級アルコールを用いるため、コストなどの観点から低級アルコールを回収、精製してリサイクルする必要がある、製造工程が複雑になるという問題があった。また、漂白処理のみでは、色調改善効果が不十分であるという問題もあった。また、臭気の改善においては、洗浄剤組成物の組成が限定されたり、原料の蒸留、水素化、溶媒抽出、遠心分離などの処理によって製造工程が煩雑になるという問題があった。

【0017】よって、本発明は、従来よりも製造工程を簡単に行うことができる α -スルホ脂肪酸アルキルエス

テル塩の製造方法を提供することを課題とする。具体的には、低級アルコールの回収、精製、リサイクルなどを必要としない α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法を提供することとする。さらに、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の色調を改善できる α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法を提供することを課題とする。また、さらに、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩自体の臭気を改善できる α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法を提供することを課題とする。

【0.01.8】着色抑制剤として、一価の金属イオンを有し、かつ平均粒径 $2.50\mu\text{m}$ 以下の無機硫酸塩、または有機酸塩が好適である。無機硫酸塩は、一価の金属イオンを有する粉末状の無水塩であれば特に限定されず、例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウムなどが例示される。無機硫酸塩の平均粒径は、 $2.50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.00\mu\text{m}$ 以下とされる。 $2.50\mu\text{m}$ 以下とすることによって、原料との接触面積が大きくなり、分散性が向上する。無機硫酸塩は、着色抑制効果が高く、安価なものが多く、さらに洗浄剤に配合される成分なので、最終的に α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩（製品）から除去する必要がない。また、有機酸塩としては蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、酢酸ナトリウムなどが好ましい。有機酸塩の平均粒径も、原料との接触面積と分散性の向上の観点から、 $2.50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.00\mu\text{m}$ 以下とされる。着色抑制剤の添加量は、原料の脂肪酸アルキルエステルに対して $0.1\sim 30$ 重量%、好ましくは $0.1\sim 20$ 重量%、さらに好ましくは $2\sim 20$ 重量%である。 0.1 重量%未満の場合は添加効果が得られない。

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法は、着色抑制剤存在下で脂肪酸アルキルエステルとスルホン化ガスを接触させてスルホン化するスルホン化工程と、該スルホン化工程の生成物を低級アルコールによってエステル化するエステル化工程と、該エステル化工程後に中和して中和物を得る工程と、該中和物を漂白して漂白物を得る漂白工程を含むことを特徴とする。この α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造方法においては、さらに漂白物を脱臭する脱臭工程を行うと好ましい。また、前記脱臭工程においては、漂白物をフラッシュ法により脱臭すると好ましい。

【0.01.9】着色抑制剤として、一価の金属イオンを有し、かつ平均粒径 $2.50\mu\text{m}$ 以下の無機硫酸塩、または有機酸塩が好適である。無機硫酸塩は、一価の金属イオンを有する粉末状の無水塩であれば特に限定されず、例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウムなどが例示される。無機硫酸塩の平均粒径は、 $2.50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.00\mu\text{m}$ 以下とされる。 $2.50\mu\text{m}$ 以下とすることによって、原料との接触面積が大きくなり、分散性が向上する。無機硫酸塩は、着色抑制効果が高く、安価なものが多く、さらに洗浄剤に配合される成分なので、最終的に α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩（製品）から除去する必要がない。また、有機酸塩としては蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、酢酸ナトリウムなどが好ましい。有機酸塩の平均粒径も、原料との接触面積と分散性の向上の観点から、 $2.50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.00\mu\text{m}$ 以下とされる。着色抑制剤の添加量は、原料の脂肪酸アルキルエステルに対して $0.1\sim 30$ 重量%、好ましくは $0.1\sim 20$ 重量%、さらに好ましくは $2\sim 20$ 重量%である。 0.1 重量%未満の場合は添加効果が得られない。

【発明の実施の形態】図1は本発明の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造プロセスの一例を示したフローチャート、図2は製造装置の概略構成図である。図2中には、原料の脂肪酸アルキルエステルとして脂肪酸メチルエステル、スルホン化ガスとして脱湿した空気で希釈した SO_3 ガス、着色抑制剤として Na_2SO_4 （芒硝）、低級アルコールとしてメタノール、アルカリ水溶液として NaOH 水溶液、漂白剤として H_2O_2 （過酸化水素）を用いた場合の条件例が示されている。図2に記載されている%は重量%であり、芒硝は原料に対して5重量%、メタノールはスルホン酸に対して4重量%、過酸化水素はA1に対して純分で0.5重量%用いることを意味している。

【0.02.0】以下、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造操作にしたがって説明する。まず最初に、槽型反応器1内に原料供給ライン2から原料の脂肪酸アルキルエステルと着色抑制剤を仕込む。本発明においては、好ましくは下記の一般式(11.1)の脂肪酸アルキルエステル $\text{R}^1\text{CH}_2\text{COOR}^2$ （式中、 R^1 は炭素数6~24の直鎖ないし分岐のアルキル基またはアルゲニル基を表し、 R^2 は炭素数1~6の直鎖ないし分岐アルキル基を表す）で示される脂肪酸アルキルエステルを用いる。

【0.02.1】脂肪酸アルキルエステルは、牛脂、魚油、ラノリンなどから誘導される動物系油脂；ヤシ油、パーム油、大豆油などから誘導される植物系油脂； α -オレ

フィンのオキソ法から誘導される合成脂肪酸アルキルエステルなどのいずれでもよく、特に限定はされない。具体的には、ラウリン酸メチル、エチルまたはプロピル；ミリスチン酸メチル、エチルまたはプロピル；パルミチン酸メチル、エチルまたはプロピル；ステアリン酸メチル、エチルまたはプロピル；硬化牛脂脂肪酸メチル、エチルまたはプロピル；硬化魚油脂肪酸メチル、エチルまたはプロピル；ヤシ油脂肪酸メチル、エチルまたはプロピル；パーム油脂肪酸メチル、エチルまたはプロピル；パーム核油脂肪酸メチル、エチルまたはプロピルなどを例示することができ、これらは単独、あるいは2種以上混合して用いることができる。また、ヨウ素価は、低い方が色調と臭気の両観点において望ましく、好ましくは 0.5 以下、さらに好ましくは 0.2 以下とされる。特にヨウ素価が 0.2 以下のものは、 0.2 をこえるものと比較して色調の改善効果大きい。

【0.02.2】着色抑制剤としては、一価の金属イオンを有し、かつ平均粒径 $2.50\mu\text{m}$ 以下の無機硫酸塩、または有機酸塩が好適である。無機硫酸塩は、一価の金属イオンを有する粉末状の無水塩であれば特に限定されず、例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウムなどが例示される。無機硫酸塩の平均粒径は、 $2.50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.00\mu\text{m}$ 以下とされる。 $2.50\mu\text{m}$ 以下とすることによって、原料との接触面積が大きくなり、分散性が向上する。無機硫酸塩は、着色抑制効果が高く、安価なものが多く、さらに洗浄剤に配合される成分なので、最終的に α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩（製品）から除去する必要がない。また、有機酸塩としては蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、酢酸ナトリウムなどが好ましい。有機酸塩の平均粒径も、原料との接触面積と分散性の向上の観点から、 $2.50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.00\mu\text{m}$ 以下とされる。着色抑制剤の添加量は、原料の脂肪酸アルキルエステルに対して $0.1\sim 30$ 重量%、好ましくは $0.1\sim 20$ 重量%、さらに好ましくは $2\sim 20$ 重量%である。 0.1 重量%未満の場合は添加効果が得られない。

【0.02.3】また、この例においては槽型反応器1を用いているが、反応方式は特に限定されず、この他、フィルム反応、管型気液混相流反応などの方式が適用される。また、スルホン化方法は特に限定されず、薄膜式スルホン化法、回分式スルホン化法などが適用される。また、着色抑制剤を原料中にできるだけ均一に分散させた状態でスルホン化ガスと接触させることが好ましいため、特に回分式スルホン化法においては、槽反応方式が好適である。

【0.02.4】ついで、攪拌機1aで攪拌しながら槽型反応器1の内温を所定の反応温度まで上昇させ、液状の原料中に着色抑制剤粒子が分散した固液混合相3とする。前記反応温度は脂肪酸アルキルエステルが流動性を有する温度とされる。一般に、脂肪酸アルキルエステルの融

点以上、好ましくは融点から融点より70℃高い温度までである。反応温度の上限値は150℃とされる。150℃をこえると着色しやすくなる場合がある。

【0025】について、この固液混合相3に、ガス導入管4からスルホン化ガスを導入して接触させる。このとき、排ガスはガス排出口5から排出される。また、原料とスルホン化ガスが接触して発熱することによる反応温度の過度の上昇を防ぐため、送りポンプ6aの作用によって槽型反応器1の底に設けられた循環ライン6から固液混合相3の一部を抜き出し、循環ライン6の途中に設けられた熱交換器6bによって冷却して再び槽型反応器1の上部からもどして循環させる。

【0026】スルホン化ガスとしてはSO₃ガス、発煙硫酸などが例示できるが、好ましくはSO₃ガスが用いられる。脱湿空気または窒素などの不活性ガスで濃度1～30容量%に希釈したSO₃ガスが好適である。SO₃は原料の脂肪酸アルキルエステルの1.0～2.0倍モル、好ましくは1.0～1.7倍モル、また、上述のように気液反応であり、反応が不均一であるため、さらに好ましくは1.05～1.5倍モル使用される。1.0倍モル未満ではスルホン化反応が十分に進行せず、2.0倍モルをこえると、スルホン化反応がより過激になるため、局部熱に起因する着色が発生しやすく、不都合である。なお、反応時間はスルホン化方法によって異なり、例えば、薄膜式スルホン化法では5～180秒、好ましくは5～60秒、回分式スルホン化法では10～120分程度である。図2に示した条件例においては、スルホン化ガスとの接触時の条件は（S化と記載）80℃、1時間である。また、スルホン化ガスは1.2倍モルに設定されている。

【0027】また、攪拌槽1にかわって図3に示した管型気液混相流反応（以下、擬フィルム反応という場合がある）を行うスルホン化装置を用いると、着色抑制剤粒子が略均一に分散した固液混合相をフィルム状にして、スルホン化ガスと接触させることができる。

【0028】すなわち、攪拌槽21に原料の脂肪酸アルキルエステルと着色抑制剤粒子を仕込み、所定の反応温度に加熱し、攪拌によって着色抑制剤粒子が均等に分散した固液混合相とする。ついで、前記固液混合相を、ポンプ22の作用によって、攪拌槽21の底に設けられた抜き出し管23から抜き出し、その一部を循環管24から再び攪拌槽21の上方からもどして循環させるとともに、残りを供給管25から導入部26に設けられた原料導入管28に供給する。このとき、同時に導入部26に、そのスルホン化ガス導入管29からスルホン化ガスを導入する。

【0029】導入部26は、その上部が開口した略管状有底の本体27の側面に原料導入管28とスルホン化ガス導入管29が設けられて概略構成されている。そして、本体27の上部の開口部（出口27b）は、円管状

で、かつその軸方向が鉛直方向になるように配置された反応管32の下端に接続され、この反応管32内に開口している。

【0030】また、前記原料導入管28と前記スルホン化ガス導入管29は、それぞれくの字型に屈曲され、水平方向に導入した固液混合相またはスルホン化ガスを、本体27内において、底面27aに向かって鉛直方向（下降方向）に導くようになっている。そして、上述のように原料導入管28とスルホン化ガス導入管29から本体27内に供給された固液混合相とスルホン化ガスは、底面27aに衝突し、一瞬混合されるとともに反転して上昇し、本体27の上方の出口27bから反応管32に供給される。

【0031】一方、反応管32は、複数本並列され、かつ相互に接続管34によって接続されている。また、反応管32の周囲にはジャケット33が設けられ、これに温水や油などを流すことによって、反応管32内の温度を所定の反応温度に維持できるようになっている。そして、上述のように導入部26から反応管32に供給された固液混合相は、同時に供給されるスルホン化ガスの上昇によって加速されるとともに、大量のスルホン化ガスによって、反応管32の内壁に押しつけられることによって、反応管32の内壁にそう環状液膜となって上昇する。そして、前記スルホン化ガスとの接触によりスルホン化される。ついで、最後の反応管32を経たスルホン化物と排ガスは、回収部導入管35から回収部36に導かれる。そして、この回収部36に設けられたスルホン化物排出管37と排ガス排出管38からそれぞれ回収される。

【0032】について、所定温度に保持して熟成工程を行う。図2に示した槽型反応器1の場合は、原料とスルホン化ガスを接触させた後、そのまま攪拌機1aによって攪拌しながら槽型反応器1内で熟成工程を行う。フィルム反応、管型気液混相流反応などの場合は、反応物を他の槽型反応器に移して熟成工程を行う。熟成工程の温度は70～100℃が適当である。70℃より低いと反応が速やかに進行せず、100℃をこえると着色しやすくなる場合がある。反応時間は1～120分とされる。図2に示した条件例においては、熟成条件は80℃、3.0分である。また、スルホン化ガスとの接触時の反応条件によっては熟成工程を省略することもできる。

【0033】熟成工程終了後、槽型反応器1の底に設けられた抜き出しライン7から送りポンプ7aの作用によってスルホン化物を抜き出し、エステル化反応槽8に供給する。この例において、エステル化反応槽8は3段攪拌槽方式のものである。エステル化反応槽8においては、低級アルコール供給ライン9から供給された低級アルコールによってエステル化工程が行われる。

【0034】エステル化工程に用いる低級アルコールは、炭素数1～6のものが好ましく、さらに好ましくは

原料の脂肪酸アルキルエステルのアルコール残基の炭素数と等しいものが用いられる。低級アルコールは理論的にはスルホン化物中の二分子付加体に対して等モル反応するが、上述のように中和物中に低級アルコールを共存させることによって、中和物の粘度を低下させることができるので、中和工程終了後に、A I に対して低級アルコールが0.5～5重量%残存するように過剰に添加する。

【0035】通常は、低級アルコールは、スルホン化物中の二分子付加体に対して0.5～10倍モル、好ましくは0.8～5.0倍モル用いられる。0.5倍モル未満の場合はエステル化が不十分となり、10倍モルをこえると、効果が飽和し、また、過剰分の低級アルコールを回収する工程が必要となる場合がある。

【0036】なお、反応温度は50～100℃、好ましくは50～90℃、反応時間は5～120分とされる。図2に示した条件例においては、スルホン化物中に二分子付加体は20重量%程度含まれており、また、低級アルコール（メタノール）はスルホン酸に対して4重量%用いられている。また、エステル化条件は80℃、30分である。

【0037】ついで、エステル化反応槽8から抜き出しライン10によって抜き出されたスルホン化物は、リサイクルポンプ11aの作用によって中和ライン11に供給される。一方、中和ライン11はプレミキサー11cと中和ミキサー11bと送りポンプ11aの後方において循環ライン13に分岐しており、中和生成物の一部（予備中和物）が、循環ライン13の途中の熱交換器13aを経て冷却された後に、プレミキサー11cの前方に供給され、循環するループが形成されている（ループ中和方式）。また、プレミキサー11cと中和ミキサー11bとの間にはアルカリ供給ライン12からアルカリ水溶液が供給されるようになっている。すなわち、循環ライン13を経て循環する中和物は、プレミキサー11cの作用によって抜き出しライン10から供給されるスルホン化物と十分に混合され、この混合物がアルカリ供給ライン12から供給されるアルカリ水溶液によって中和ミキサー11bにて混合、中和されるループ中和方式となっている。

【0038】このとき、中和物中のA I 濃度は1.0～80重量%、好ましくは6.0～80重量%、さらに好ましくは6.2～7.5重量%とされる。図2に示した条件例においては、A I 濃度は7.0重量%である。1.0～60重量%の範囲においては、低濃度の範囲では製造効率が低いが中和物の粘度が低く、高濃度の範囲では中和物の粘度が高くなる傾向がある。6.0～80重量%の範囲においては、粘度が適度に低く、ハンドリングと製造効率の観点から好ましい。

【0039】前記アルカリ水溶液としては、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、エタノール

アミンの水溶液が用いられる。アルカリ水溶液の濃度は50重量%以下、さらに好ましくは1.5～50重量%程度とされる。1.5重量%未満の場合は、中和物のA I 濃度を6.0～80重量%の範囲に調整することが困難となる場合がある。この例においては、アルカリ水溶液の濃度は3.4重量%とされている。また、スルホン化物に加える中和物（予備中和物）は、スルホン化物とこれに添加するアルカリ水溶液との合計の5～25倍重量、好ましくは10～20倍重量とされる。5倍重量未満の場合は副生物の抑制効果が小さく、20倍重量をこえると製造効率が低下する。この例においては20倍量に設定されている。

【0040】一般に、スルホン化物を高濃度のアルカリ水溶液と接触させると加水分解などの副反応によって副生物が生成しやすくなるが、上述のように中和物を循環させて予めプレミキサー11cによってスルホン化物と混合した後に中和すると、反応初期の過剰反応を抑制して、副生物の生成を抑制することができる。副生物の α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩の生成量が多いと、主に中和反応を行う装置内に α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩が付着し、ラインの閉塞などの原因となる場合がある。このような閉塞が発生すると、装置を停止して洗浄しなくてはならない。したがって、中和工程における α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩の生成の抑制は、製品の純度向上のみならず、製造効率の向上の観点でも大きな効果がある。

【0041】上述のように、中和工程において、中和物の粘度は、低級アルコールの残存によってさらに低下せしめられる。これにより、特に反応初期にスルホン化物の一部が局所的に高濃度のアルカリ水溶液と接触することによる α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩の副生を抑制することができる。また、低級アルコールの存在により、上述一般式(11)における可逆反応を制御して、副生物の生成を抑制することができる。なお、中和温度は30～140℃、好ましくは50～140℃、さらに好ましくは30～70℃、中和時間は10～60分間とされる。この例においては70℃、20分間に設定されている。また、中和工程は、スルホン化物と中和物とアルカリ水溶液との混合物のpHが、酸性あるいは弱いアルカリ性の範囲（pH4～9）で行われると好ましい。強アルカリ性の場合、エステル結合が切断されやすくなる可能性がある。本発明の中和工程は、アルカリ水溶液を用いる以外に、スルホン酸を固体の金属炭酸塩または炭酸水素塩と反応させて行うこともできる。特に固体の金属炭酸塩（濃厚ソーダ灰）による中和は、他の塩基よりも安価であり、好ましい。また、固体の金属炭酸塩で中和を行うと、反応混合物中の水分が少なくなり、強アルカリとならない。また、中和時の中和熱が金属水酸化物の場合よりも低いため、有利である。金属炭酸塩または炭酸水素塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭

酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウムなどを例示することができ、無水塩、水和塩、またはこれらの混合物などを用いることができる。

【0042】 について、中和ライン11を経た中和物は、送りポンプ14aの作用によって漂白剤混合ライン14に供給される。漂白剤混合ライン14は、ミキサー14bと送りポンプ14aの後方で循環ライン16に分岐しており、漂白剤と混合された中和物の一部が、熱交換器16aを経て冷却された後にミキサー14bの前方に供給され、循環するループが形成されている（ループ方式）。また、この漂白剤混合済みの中和物（予備漂白物）の供給位置の前方には、漂白剤供給ライン14'から漂白剤が供給されるようになっている。すなわち、漂白剤混合ライン14においては、ミキサー14bの作用によって、中和物が、循環ライン16から供給される漂白剤混合済みの中和物および漂白剤供給ライン14'から新たに加えられる漂白剤と混合される。その結果、反応初期の過剰反応を抑制して、副生物の生成を抑制することができる。

【0043】 また、上述のように中和物の粘度が低級アルコールの残存によって低下せしめられているので、漂白工程においても、特に反応初期に中和物の一部が局所的に過剰な漂白剤と接触することによる副反応を抑制することができる。また、低級アルコールの存在により、前記一般式(1)における可逆反応を制御して、副生物の生成を抑制することができる。について、この混合物は漂白ライン15に供給され、流通管方式によって、漂白ライン15を進行するうちに、さらに漂白反応が進行して漂白物となる。

【0044】 漂白剤としては、例えば過酸化水素、次亜塩素酸塩などの水溶液が用いられる。これらはA1に対して純分で0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%用いられる。前記水溶液の過酸化水素濃度、または次亜塩素酸塩濃度は特に限定しない。この例においてはA1に対して純分で0.5重量%に設定されている。本発明においては、中和物を漂白する。その結果、従来のようにスルホニ化物のエステル化と同時に行うよりも、中和物が安定で、かつエステル化反応との相互作用もないため、副反応がおこりにくい。また、漂白剤の消費量が少ないため、漂白剤の使用量を従来よりも少なくすることができる。この例においては純分で0.5重量%（対A1）の過酸化水素の添加量が設定されている。また、漂白剤混合済みの中和物（予備漂白物）は、未漂白の中和物に対して5～30倍重量混合される。5倍重量未満の場合は副生物の抑制効果が小さく、30倍重量をこえると製造効率が低下する。

【0045】 なお、漂白温度は、過酸化水素を用いる場合は50～140℃、好ましくは80～140℃、次亜塩素酸塩を用いる場合は30～80℃とされる。漂白剤

混合ライン14と漂白ライン15における合計の反応時間は30～360分程度である。この例においては120℃、1時間に設定されている。また、漂白工程におけるpHは4～9が好ましい。

【0046】 また、図2の装置図には示されていないが、中和工程と漂白剤による漂白工程との間に加熱処理を行うと、さらに製品の色調を改善することができる。すなわち、中和物を80℃以上、好ましくは80～170℃に加熱して、0.5時間～7日間、好ましくは1時間～5日間、さらに好ましくは2～24時間保持する。

【0047】 について、図2に示した漂白ライン15内の漂白物について、必要に応じて脱臭工程を行う。脱臭方法は、例えば、

- 1) 活性炭、ゼオライト、シリカゲル、イオン交換樹脂などを用いた吸着による方法、
- 2) 触媒、オゾン、光などを用いた化学反応による方法、
- 3) 薄膜蒸発、フラッシュなどによる臭気成分を蒸発させる方法、
- 4) 抽出により臭気成分を除去する方法

などが挙げられる。中でも、フラッシュ法は、臭気を除去する効果が高く、かつ操作が簡単であるため、特に好ましい。図2に示した方法においては、漂白物が必要に応じて加温・加圧して温度100～150℃、圧力1.5～11k g/cm^2 に調整され、フラッシュ缶17に導入され、減圧または常圧下にフラッシュして脱臭される。この例においては、120℃、4k g/cm^2 に調整したものをフラッシュ缶17に導入し、常圧下にフラッシュを行うように設定されている。そして、このフラッシュによって、臭気の原因である低沸成分が選択的に蒸発して排出ライン19から除去される。前記フラッシュ缶17の形状、具体的なフラッシュ方法、フラッシュノズルなどは特に限定しない。また、フラッシュは、リサイクルして行うことも、多段で連続して行うこともできる。

【0048】 具体的には、フラッシュ後の漂白物のA1濃度が、フラッシュ前のA1濃度と同様に、60～80重量%、好ましくは62～75重量%の範囲を維持できるように設定する。この例においては、フラッシュ後にA1濃度70重量%の水性スラリーが得られるように設定されている。このA1濃度の範囲を維持出来ない場合は、粘度が上昇し、ハンドリングが困難となる。好ましくは、A1の単位重量（1k g ）当たりの蒸発量が10～200g程度の条件に設定すると、より確実に臭気を改善することができる。フラッシュ缶17導入前の漂白物の温度が150℃をこえたり、圧力が11k g/cm^2 をこえたり、蒸発量が多くなりすぎて、前記A1濃度の好ましい範囲を維持できなかったり、活性剤の熱劣化が発生することがある。また、温度が100℃未満であったり、圧力が1.5k g/cm^2 未満の場合は、臭気

の改善効果が不十分である。

【0049】また、フラッシュ缶17の温度、圧力、フラッシュ缶17内の滞留時間などは、フラッシュ缶17の容積や漂白物の処理容積などによって適宜調整されるが、通常、減圧の場合の圧力は150～600mmHg、滞留時間は1～120分程度とされる。

【0050】ついで、抜き出しライン18から脱臭した漂白物を送りポンプ18aの作用によって抜き出す。また、必要に応じて残存している過酸化水素を亜硫酸ナトリウムなどの還元剤で還元処理することもできる。さらに、この漂白物を粉状、粒子状などに成形して製品(α-スルホ脂肪酸アルキルエステル塩)を得る。また、図2においては、一気通貫連続して製造するように記載されているが、本プロセスは、連続、あるいはユニットごとに区切って製造するいずれの方法にも適用可能である。

【0051】上述のように、この製造プロセスの第1の特徴は、中和物を漂白する点である。つまり、従来のように漂白と同時にエステル化を行わないため、エステル化工程において、漂白剤の作用による副反応によって消費される低級アルコールを考慮する必要がない。また、エステル化工程後の中和工程においても、加水分解防止の作用により、低級アルコールの消費量を少なくすることができる。その結果、低級アルコールの添加量は、エステル化において必要とされる量に加えて、中和工程において粘度低下と副生物抑制のための必要量が残存するように調整すればよく、従来よりも少ない添加量に設定することができる。したがって、製品中に残存する低級アルコール量が少ないため、低級アルコールの回収、精製、リサイクルを行う必要がなく、製造工程を簡略化することができる。

【0052】具体的には、上述のように、図10に示した従来の例においてメタノールを用いる場合、エステル化同時漂白工程において、スルホン酸に対して3.0重量%の過剰メタノールを添加している。一方、図1、2に示した条件例においては、メタノールの添加はエステル化工程のみで、添加量はスルホン酸に対して4重量%である。よって、図10に示した従来の例と比べて大幅に少なくなっている。さらに、着色抑制剤存在下におけるスルホン化により、白色に近い淡色のα-スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を得ることができる。また、好ましくは脱臭工程(好ましくは特定条件のフラッシュ法)を行うことにより、臭気の少ないα-スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を得ることができる。

【0053】以下、図2に示した条件例を決定するにおいて、検討した実験結果について説明する。図4(a)、

(a)、図4(b)は、着色抑制剤の添加量と熟成工程後のスルホン酸の色調(カラー)の関係と、着色抑制剤の粒径と熟成工程後のスルホン酸の色調の関係の一例を示したグラフである。以下、図4(a)～図9(b)に

おいて示されているカラー(あるいは5%Klett)とは、スルホン酸またはA1の、5重量%エタノール溶液または5重量%水溶液を、40mm光路長、No.42ブルーフィルターを用いてクレット光電光度計で測定した値である。

【0054】この例においては着色抑制剤は芒硝であり、原料はヨウ素価(I.V.)0.05のものである。また、図4(a)においては、粒径4.0～5.0μmの芒硝を用いている。図4(a)のグラフより、着色抑制剤の添加によって著しく色調が向上することが明らかである。また、図4(b)のグラフより、粒径が小さいほど色調改善効果が大きいことがわかる。そして、これらの実験結果より、着色抑制剤の添加量は5重量%を設定し、平均粒径4.0～5.0μmの微粉芒硝を用いることにした。

【0055】図5は、反応方式と着色抑制剤の効果を示したグラフであって、(フィルム+熟成)方式とは、通常のフィルム反応で、脂肪酸アルキルエステルを、着色抑制剤を用いないでスルホン化ガスと接触させた後、熟成を行った実験結果を示したものである。また、槽反応とは、図2に示したような槽型反応器1を用いて、着色抑制剤(芒硝)存在下で脂肪酸アルキルエステルとスルホン化ガスを接触させた後、引き続いて熟成工程を行ったときの実験結果である。また、擬フィルム反応とは、図3に示したスルホン化装置を用いた管型気液混相流反応において、着色抑制剤(芒硝)存在下で行った実験結果である。この場合は装置から回収したスルホン化物の反応率が十分に高かったため、熟成工程は行っていない。このグラフより、着色抑制剤による色調改善効果が大きく、また、図3に示したスルホン化装置においては、図2に示した槽型反応器1と同様に、着色抑制剤の粒子を原料中に均等に分散させながらスルホン化ガスと接触させることができることが確認できた。

【0056】図6は、エステル化工程におけるメタノール使用量を検討した実験結果を示したグラフである。図中に示された反応温度と反応時間はエステル化工程の反応温度と反応時間である。横軸はエステル化工程におけるスルホン酸に対するメタノール添加量を示している。縦軸は、エステル化工程後に中和した後の中和物中のα-スルホ脂肪酸ジナトリウム塩(Di-Na)濃度と中和物中の残存メタノール濃度である。また、目標値とは中和後のDi-Na濃度と残存メタノール濃度の値であって、この値よりも小さい値の数値範囲になるような条件を設定することを目標とした。このグラフより、メタノール添加量として、目標値を満足し、かつ上述した粘度低下のために適度な残存メタノール濃度が得られる4重量%を採用した。

【0057】図7は、図2に示した装置においては行われていないが、上述した加熱処理工程の効果についての実験結果を示したグラフである。このグラフからわかる

ように、加熱処理によって色調が改善することが明らかである。図8は過酸化水素による色調改善効果について検討した結果である。A Iに対して純分0.5%の過酸化水素の添加量で、120℃の温度条件で十分に効果が得られることがわかる。なお、4kg/cm²とは絶対圧力である。

【0058】図9(a)、図9(b)は、このような検討結果に基づいて行った実験における各工程の色調の変化を示したものである。図9(a)は、図2に示した槽型反応器を用いたもので、図9(b)は図3に示した擬フィルム反応方式のスルホン化装置を用いた結果である。ただし、いずれにおいても加熱処理は行っていない。なお、主な操作と条件は図9(a)に示されており、図9(b)においても同様である。また、表1に

は、得られた漂白物の組成と原料の反応率と、色調の測定値が示されている。表1に示されている比較例は、着色抑制剤を用いないで、図10に示した従来法のフローにしたがって製造した実験結果（フィルム反応器を用いた連続式のスルホン化、熟成工程有）である。すなわち、比較例の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩は、フィルム反応器でスルホン化し、80℃、60分間熟成した後、エステル化同時漂白法で漂白を行って製造したもので、メタノールの添加量はスルホン酸に対して30重量%、過酸化水素はスルホン酸に対して純分で3重量%用いている。また、中和工程後に過剰のメタノールを一般的な蒸発器を用いて除去している。

【0059】

【表1】

項目	擬フィルム 反応方式	槽反応方式	比較例
AI (%)	69.2	70.2	68.3
メチルサルフェート(%対AI)	7.5	7.5	6.0
芒硝 (%対AI)	2.4	2.3	2.0
Di-Na (%対AI)*	2.6	2.7	4.7
残存メタノール (%対AI)	1.2	1.2	2.3
残存過酸化水素 (%対AI)	0.05	0.05	0.12
反応率 (%)	98.5	98.6	97.5
Color (5%Klett)	37	32	35

*Di-Na: α -スルホ脂肪酸ジNa塩

【0060】図9(a)、図9(b)、表1の結果より、色調はいずれの方法においても良好な値が得られることが確認できる。さらに本発明に係る方法では、比較例と比べて α -スルホ脂肪酸ジアルカリ塩(Di-Na)の含量が少なく、純度が高いものが得られることがわかる。

【0061】本発明の実施の態様をまとめると以下のようになる。

- (1) 中和工程と漂白工程の間に80℃以上で加熱する加熱処理工程を行うと好ましい。
- (2) 着色抑制剤としては、一価の金属イオンを有し、かつ平均粒径250 μ m以下の無機硫酸塩、または有機酸塩が好適である。着色抑制剤の添加量は、原料の脂肪酸アルキルエステルに対して0.1～30重量%、好ましくは0.1～20重量%、さらに好ましくは3～20重量%である。
- (3) 回分式スルホン化法においては、槽反応方式が好適である。
- (4) 脂肪酸アルキルエステルのヨウ素値は0.5以下が好ましい。
- (5) エステル化工程において、中和工程終了後に、A Iに対して低級アルコールが0.5～5重量%残存するよ

うに低級アルコールを添加すると好ましい。

(6) 漂白剤は、A Iに対して純分で0.1～10重量%、好ましくは0.2～5重量%用いられる。

(7) 中和方式と漂白方式は、中和物や漂白剤混合済みの中和物や漂白物をリサイクルするループ方式を採用すると好ましい。

【0062】

【実施例】以下、実施例を示してさらに具体的に本発明について説明する。

<実施例1> 図2に示したパイロットプラントにて α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を製造した。原料は、パーム核油、ヤシ油、パーム油をエステル化して蒸留した脂肪酸メチルエステル（商品名：パステルM-14、パステルM-16、パステルM-18.0（ライオンオレオケミカル（株）製）で販売）を、所望の比率に混合した後、さらに水添処理することにより、ヨウ素価を低減して精製したものをを用いた。今回はパステルM-14とパステルM-16を、重量比2:8で混合したものをを用いた。水添処理は常法に従い、水添触媒として、商品名SO-850（堺化学（株）製）を、脂肪酸メチルエステルに対して0.1重量%添加し、170℃、1時間の条件で行った。なお水添処理の後、濾過により触媒を除

去した。この原料の性状と炭素分布を表2に示した。

【0063】

【表2】

組成	
鎖長	
C10	0~1%
C12	0~1%
C14	18~22%
C16	78~82%
C17	0~2%
C18	0~1%
酸価	1以下
不飽和物	1以下
水分	0.5%以下
ヨウ素価	0.13
平均分子量	264

【0064】スルホン化ガスは、乾燥空気（露点 -5.5°C ）を用いて SO_2 を触媒酸化して生成したものを用いた。着色抑制剤は、工業グレードの微粉芒硝（四国化成（株）製；粒径 $40\sim 50\mu\text{m}$ ）を使用した。エステル化において、メタノールは工業グレード（水分 100ppm 以下）のものを使用した。中和において、苛性ソーダは工業グレードの 48 重量%のものを上水で希釈して使用した。漂白においては、 35 重量%の工業グレードの過酸化水素水を使用した。

【0065】（スルホン化工程）槽型反応器1は、 200L 容量、ジャケット冷却、攪拌機1a付きの SUS316L 製であって、循環ライン6によって反応温度をコントロールするようになっているものを用いた。まず、原料 80kg を槽型反応器1に仕込み、よく攪拌しながら着色抑制剤として微粉芒硝（粒径 $40\sim 50\mu\text{m}$ ） 4kg を導入して均一に分散させ、固液混合相3とした。このとき槽型反応器1内の固液混合相3の温度は、槽型反応器1のジャケットと循環ライン6に設けられた熱交換器6bによって 80°C に調節した。また、循環ライン6における循環量は $80\text{L}/\text{min}$ とした。ついで、脱湿空気希釈した 8 容量%の SO_3 ガス 10.2m^3 （原料に対して 1.2 倍モル）を、その先がスパージャーになっているガス導入管4を通して1時間かけて等速で導入した。この反応は発熱反応であり、ジャケット温度と熱交換器6bの温度を調節して固液混合相3の温度を 80°C に保つようにした。

【0066】 SO_3 ガス導入後の固液混合相3には、脂肪酸メチルエステル、 SO_3 一分子付加体、 SO_3 二分子付加体、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル、芒硝の他に、硫酸、メチル硫酸、ジメチル硫酸、二酸化イオウ、カルボン酸がともに含まれていた。ついで、反応

温度を 80°C に保ちながら、 30 分間熟成を行った。

【0067】（エステル化工程）熟成後のスルホン化物を、槽型反応器1の底に設けられた抜き出しライン7から送りポンプ7aの作用によって抜き出し、エステル化反応槽8に $113\text{kg}/\text{hr}$ で供給した。エステル化反応槽8としては、ジャケット付3段攪拌槽式のものを用いた。また、低級アルコール供給ライン9から $405\text{kg}/\text{hr}$ でメタノールを供給し、スルホン化物に対してメタノールが 4 重量%になるように制御してエステル化を行った。エステル化の反応温度は 80°C 、滞留時間は 30 分であった。エステル化工程終了後の反応生成物中には、脂肪酸メチルエステル、 SO_3 一分子付加体、 SO_3 二分子付加体、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル、芒硝、メタノールの他に、硫酸、メチル硫酸、ジメチル硫酸、二酸化イオウ、カルボン酸、ジメチルエーテルがともに含まれていた。

【0068】（中和工程）ついで、エステル化反応槽8から抜き出したスルホン化物を、抜き出しライン10を経て中和ライン11に $117\text{kg}/\text{hr}$ で連続的に供給した。中和方式は、上述のように循環するループが形成されたループ中和方式であり、プレミキサー11cと中和ミキサー11bとの間に、 34 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を $46.6\text{kg}/\text{hr}$ の速度で定量的にフィードし、連続的に中和するようにした。そして、予めスルホン化物をプレミキサー11cで予備中和物と完全に混合した後、水酸化ナトリウム水溶液と混合して中和物とするようにした。ループを循環する予備中和物の量は、スルホン化物と、添加するアルカリ水溶液との合計の 20 倍量とした。また、中和温度はループ回路の熱交換器13a中の水温を調節することにより、 70°C に制御した。中和物の滞留時間は 20 分であった。なお、図2には示されていないが、循環ループの中にpH制御システムを設置し、水酸化ナトリウム水溶液の供給速度を調節するフィードバックコントローラにより、水酸化ナトリウム水溶液の供給速度（供給量）を制御した。循環ループの管内圧力は $4\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。得られた中和物のA.I.濃度は 70 重量%、pHは 6.5 であった。また中和物中には、脂肪酸メチルエステル、 α -スルホ脂肪酸メチルナトリウム塩、 α -スルホ脂肪酸ジナトリウム塩（D.i.N.a）、芒硝、メチル硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、カルボン酸ナトリウム、ジメチルエーテル、メタノールがともに含まれていた。また、中和物のメタノール濃度はA.I.に対して 2.2% であった。

【0069】（中和物の漂白工程）ついで、この中和物を漂白剤混合ライン14に $164\text{kg}/\text{hr}$ の供給速度で供給した。漂白剤混合ライン14は熱交換器16aを有する循環ライン16を備えた循環ループ方式とした。そして、漂白剤供給ライン14'から 35% 過酸化水素水を $3.3\text{kg}/\text{hr}$ （A.I.に対して純分で 0.5% ）

で供給し、循環ライン16からの漂白剤混合済みの中和物（予備漂白物）と十分に混合した。ループの循環量は、予備漂白物に新たに加えられる中和物の1.5倍量であり、循環ループの管内圧力は 4 kg/cm^2 であった。また、循環ループの温度は、加熱器16aによって 120°C に調節し、循環ループの滞留時間は10分であった。ついで、流通管方式の漂白ライン15に導入して漂白を進行させた。なお、漂白ライン15はジャケット付の二重管で、温度、圧力調節が可能なものであった。漂白剤混合物の流れはピストンフローで、圧力 4 kg/cm^2 、温度 120°C に調節し、滞留時間は45分であった。得られた漂白物中には、脂肪酸メチルエステル、 α -スルホ脂肪酸メチルナトリウム塩、 α -スルホ脂肪酸ジナトリウム塩、芒硝、メチル硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、カルボン酸ナトリウム、ジメチルエーテル、メタノール、過酸化水素、酸素、二酸化炭素がともに含まれていた。

【0070】（脱臭工程：フラッシュ法）ついで、漂白物をフラッシュ缶17に 167 kg/hr で連続的に導入して常圧下でフラッシュして脱臭した。排出ライン19から除去された蒸発量は 3.7 kg/hr であった。この蒸発物の凝縮水中には、メタノールの他に、臭気の原因である低沸成分、例えば短鎖脂肪酸メチルエステル、短鎖カルボン酸、エーテル類、ケトン類、アルデヒド類が検出された。

【0071】得られた生成物中には、脂肪酸メチルエステル、 α -スルホ脂肪酸メチルナトリウム塩、 α -スルホ脂肪酸ジナトリウム塩、芒硝、メチル硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、カルボン酸ナトリウム、ジメチルエーテル、メタノール、過酸化水素がともに含まれていた。生成物のA I濃度（ α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩と α -スルホ脂肪酸ジナトリウム塩の合計量）は70.1重量%であり、粘度は 50°C で60ポイズであって、ハンドリングできる物性であった。

【0072】表3に、反応率と、生成物の組成と色調を

示した。色調はA Iの5重量%水溶液を40mm光路長、No.42ブルーフィルターを用いてクレット光電光度計で測定した値である。なお、装置への付着とは、中和物を3時間製造した時点で装置を停止し、その内部の α -スルホ脂肪酸ジナトリウム塩の付着の状態を観察した結果を示している。

【0073】また、脱臭工程前後のそれぞれの臭気について、生成物を常温まで冷却完了後、5人のパネラーによる官能評価を行い、下記の基準で評価した。

◎：ほぼ無臭

○：やや臭いがあるが、香料などのマスキングが可能。

△：かなり臭気が感じられ、香料などのマスキングが不可能。

×：強い臭気有り。

その結果、脱臭工程前のものは△、脱臭工程後のものは◎の評価であった。さらに生成物を 40°C の恒温室に保存し、1ヶ月経過したものについて同様に評価したところ、評価は変化しなかった。

【0074】＜実施例2～4、比較例1～3＞表3に示した条件で実施例1と同様に実験を行った。なお、脱臭工程は実施例3および実施例4についてのみ行った。結果を表3にあわせて示した。また、実施例2、4と比較例1～3の臭気について実施例1と同様に評価したところ、製造直後はいずれも△の評価であり、1ヶ月経過後も評価は変化しなかった。また、実施例3、4の脱臭工程前後の臭気について、実施例1と同様に評価したところ、いずれも実施例1と同様の評価が得られた。表3より、着色抑制剤によって色調が改善され、また、アルカリ水溶液とA I濃度がともに高濃度であっても、メタノール存在下で中和工程を行うことによって、 α -スルホ脂肪酸ジナトリウム塩の生成を抑制できる結果となった。さらに装置への付着もないため、製造効率の向上を図ることができることが明らかとなった。

【0075】

【表3】

	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
原料三元素価	0.13						
原料炭素鎖長	C14/C16=2/8						
着色抑制剤* (重量%)	(1) 5%	(1) 5%	(1) 10%	(2) 5%	—	—	(1) 5%
エステル化工程 メタノール添加量(重量%対酸)	4.0	8.0	4.0	2.0	—	2.0	—
中和工程							
A:I 濃度(重量%)	70.1	69.1	69.5	71.0	71.5	71.1	71.2
シ塩(重量%対A:I)**	2.3	1.0	2.5	5.0	16.5	6.0	14.0
メタノール濃度(重量%対A:I)	2.2	3.5	2.3	0.8	0	1.0	0
色調(5%Klett)	880	860	540	490	2100	1950	940
原料の反応率(%)	99.0	99.2	99.2	99.2	97.5	97.8	99.0
装置への付着	無	無	無	無	有	有	有
漂白工程							
過酸化水素添加量(純分) (重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
色調(5%Klett)	33	34	26	25	155	150	120
シ塩(重量%対A:I)**	2.3	1.0	2.5	5.0	16.5	6.0	14.0
残存メタノール濃度(重量%対A:I)	1.2	2.4	1.2	0.2	0	0.4	0

* 着色抑制剤: (1)---Na₂SO₄, (2)---K₂SO₄

** シ塩: α-スルホ、脂肪酸ジアルカリ塩

【0076】＜実施例5～9、比較例4～6＞表5に示した炭素分布の原料を用いて、実施例1と同様にしてスルホン化ガスの導入と熟成を行った。ただし、スルホン化ガスのSO₃濃度は7容量%、熟成時の温度は85℃とした。ついで、表4に示した量のメタノールを添加して、80℃、20分間攪拌してエステル化を行った。

ついで、3.5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH7～8になるように中和し、中和物を得た後、この中和物について表4に示した条件で漂白を行った。結果を表4にあわせて示した。

【0077】

【表4】

	実施例					比較例		
	5	6	7	8	9	4	5	6
原料ヨウ素価($\times 10^{-2}$)	5	2	3	3	0.2	5	2	0.9
原料炭素鎖長	(I) =3/7	(II) =1/1	(I) =3/7	(III) =1/2/6/1	(II) =3/7	(I) =3/7	(II) =1/1	(I) =3/7
着色抑制剤 (重量%)	(1) 5%	(1) 5%	(2) 1%	(1) 5%	(1) 3%	—	—	(1) 5%
エステル化工程 メタノール添加量(重量%対酸)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	—
中和工程 メタノール水溶液濃度(重量%)	35	35	35	35	35	35	35	35
Al濃度(重量%)	69.6	67.8	70.2	70.7	68.5	70.8	66.5	70.5
シ塩(重量%対Al)	2.3	2.4	2.8	2.1	2.6	6.5	7.0	15.3
メタノール濃度(重量%対Al)	2.0	2.1	2.6	2.2	2.3	1.1	1.3	0
色調(5%Klett)	410	580	450	390	550	1200	1600	370
原料の反応率(%)	98.4	98.0	98.5	98.8	99.0	98.2	97.8	98.5
装置への付着	無	無	無	無	無	有	有	有
漂白工程 過酸化水素添加量(純分)	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	0.5	0.2
反応温度(°C)	80	120	120	120	80	80	120	80
時間(hr)	6	1	1	0.5	6	6	1	6
色調(5%Klett)	75	28	25	32	80	280	300	95
シ塩(重量%対Al)	2.3	2.1	2.7	2.1	2.5	6.5	6.8	15.2
残存メタノール濃度(重量%対Al)	1.5	1.3	1.8	1.4	1.7	0.5	0.4	0

着色抑制剤: (I)---Na₂SO₄ (1)---K₂SO₄

シ塩: α-スルホ脂肪酸アルカリ塩

原料炭素鎖長: (I)---C14/C16, (II)---C16/C18, (III)---C12/C14/C16/C18

【0078】

【表5】

組成(%)	(I)	(II)	(III)
C10	0~1	0~1	0~1
C12	0~1	0~1	5~20
C14	18~35	1~3	10~50
C16	65~82	20~60	40~70
C17	0~2	0~2	0~2
C18	0~1	40~80	5~30
C20	0~1	0~2	0~2

【0079】表4より、本発明に係る実施例5~9においては、いずれも色調が良好で、かつα-スルホ脂肪酸ジナトリウム塩濃度も小さく、純度の高いものが得られた。ついで、実施例1と同様にして脱臭工程（フラッシュ法）を行って臭気を評価したところ、いずれも脱臭工程前のものは△、脱臭工程後は◎の評価であった。さらに40°Cの恒温室に保存し、1ヶ月経過したものについて同様に評価したところ、評価は変化しなかった。すなわち、これら表3~4の結果より、着色抑制剤の添加、エステル化工程の有無、メタノールの添加量（中和工程

におけるメタノールの残存量）、中和物の漂白の総合的な作用によって、メタノールの回収が必要なく、α-スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の色調および純度を向上させることができることが明らかとなった。また、フラッシュ法による脱臭工程を行うことにより、簡便な操作によって臭気の少ないα-スルホ脂肪酸アルキルエステル塩が得られることが明らかとなった。

【0080】＜実施例1.0＞槽型反応器1にかわって、図3に示した管型気液混相流反応器（擬フィルム反応器）を用いてスルホン化反応を行った。導入部2.6はジャケット付、容量100mlの反応混合器を用いた。また、ジャケット付の反応管3.2としては、内径13.8mmのステンレスSUS316Lからなる配管2mのものを4本並列させて用い、これらを内径13.8mm、長さ1mの接続管3.4にて相互に接続した。撹拌槽2.1に、ヨウ素価が0.05である以外は表2に示したものと同様の原料の脂肪酸メチルエステルと、着色抑制剤として、芒硝（5重量%対原料）を仕込み、50°Cに加熱して液相中に芒硝を均一に分散させ、ポンプ2.2を作動させて循環管2.4にて撹拌槽2.1にもどして混合性を増加させて固液混合相を調整した。このとき、抜き出し管2.3、循環管2.4および供給管2.5の管内流速は0.7

m/sec、配管内圧力2kg/cm²であった。

【0081】ついで、この固液混合相を、原料導入管28から、安定に128g/minで導入部26に供給した。一方、スルホン化ガス導入管29から、実施例1と同様に、脱湿空気で8容量%に希釈したスルホン化ガスを、0.3m³/minで定量的に導入した。このとき、導入部26の温度は80℃、反応管32中の固液混合相の温度は、ジャケットの冷水をコントロールすることにより、80℃に調節した。また、反応管32内のガス速度は30m/sec、原料の環状液膜の平均厚さは0.3mm、流速は5cm/sec、滞留時間は60秒であった。そして、スルホン化物と排ガスを回収部36で分離し、この後スルホン化物を、図2に示した槽型反応器1に導入し、反応温度を80℃に保ちながら30分間熟成を行った。その後、実施例1と同様にしてエステル化～脱臭工程（フラッシュ法）を行った。

【0082】表6に、反応率と、生成物の組成と色調を示した。なお、脱臭工程前後の臭気について実施例1と同様に評価したところ、いずれも実施例1と同様の評価が得られた。

【0083】＜実施例11＞実施例10と同様に、管型気液混相流反応器（擬フィルム反応器）を用いてスルホン化反応を行った。ただし、導入部26はジャケット付の容量500mlのものを用い、また、その上部の反応管32としては、内径13.8mm、長さ2mのものを5本束ねて接続し、これら5本の反応管32に、導入部26から均等に反応ガスと固液混合相が流れるように配置した。また、その後の接続管34と反応管32の内径は3.1mmとした。そして、導入部26の温度は80℃、反応管32中の固液混合相の温度は80℃に調節した。その後実施例10と同様にして熟成を行い、実施例1と同様にしてエステル化～脱臭工程（フラッシュ法）を行った。

【0084】表6に、反応率と、生成物の組成と色調をあわせて示した。なお、脱臭工程前後の臭気について実施例1と同様に評価したところ、いずれも実施例1と同様の評価が得られた。

【0085】＜実施例12＞スルホン化工程から中和工程までを実施例1と同様に行って、中和物を得た。この

中和物をいったんバットに蓄えた後、加熱処理を行った。すなわち、図1に示した漂白剤混合ライン14と漂白ライン15とからなるループ+流通管方式のパイロットに、中和物を55kg/hrで供給した。このとき、漂白剤供給ライン14'から漂白剤（過酸化水素）は加えなかった。漂白剤混合ライン14および漂白ライン15内は、温度120℃、圧力4kg/cm²に調節し、滞留時間はあわせて3時間であった。この加熱処理後、フラッシュ缶17にて常圧下にフラッシュしたものの色調（5%klett）は320であり、スルホン化直後（900）と比較して改善された。ついで、実施例1と同様の漂白工程を行った。表6に、反応率と、生成物の組成と実施例1と同様にして測定した色調を示した。加熱処理により色調が改善されたことがわかった。なお、脱臭工程前後の臭気について実施例1と同様に評価したところ、いずれも実施例1と同様の評価が得られた。

【0086】＜実施例13＞スルホン化工程からエステル化工程までを実施例1と同様に行って、スルホン化物を得た。このエステル化されたスルホン化物と炭酸ナトリウムを、栗本KRCニーダーに定量供給して混合中和した。このときの滞留時間は約10分、中和温度は60～70℃であった。中和後、純分1%の過酸化水素を用い、管内圧力4kg/cm²、温度120℃、滞留時間1時間の条件で、実施例1と同様の方式によって漂白を行った後、活性炭を用いた吸着法による脱臭工程を行った。具体的には、漂白後の中和物のスラリーをタンク内で90℃に保ち、攪拌混合しながら、低沸成分（臭気成分）を気相に追い出した。そして、この臭気成分を含む気相を活性炭固定層に導き、活性炭に臭気成分を吸着させた。活性炭固定層への入口温度は、吸着効率を高めるために、30℃まで冷却して操作を行った。なお、活性炭はヤシ殻系の粒状活性炭を用いた。表6に、反応率、生成物の組成、および実施例1と同様にして測定した色調をあわせて示した。なお、脱臭工程前後の臭気について実施例1と同様に評価したところ、いずれも実施例1と同様の評価が得られた。

【0087】

【表6】

項目	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
AI (%)	69.2	69.5	69.0	83.1
メチルサルフェート(%対AI)	7.5	7.3	7.4	7.2
芒硝 (%対AI)	2.4	2.5	2.4	2.4
Di-Na (%対AI)*	2.6	2.4	2.3	2.5
残存メタノール (%対AI)	1.2	1.3	1.0	1.0
残存過酸化水素 (%対AI)	0.05	0.05	0.06	0.05
反応率 (%)	98.5	98.5	99.0	98.7
Color (5%Klett)	37	38	20	43

*Di-Na: α -スルホ脂肪酸Na塩

【0088】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法においては、従来のように漂白と同時にエステル化を行わないため、エステル化工程において、漂白剤の作用による副反応によって消費される低級アルコールが少ない。また、中和工程においも、副反応が抑制され、低級アルコールの消費量を少なくすることができる。この結果、低級アルコールの添加量は、エステル化において必要とされる量に加えて、中和工程において粘度低下と副生物抑制のための必要量が残存するように調整すればよく、従来よりも少ない添加量に設定することができる。したがって、製品中に残存する低級アルコール量が少ないため、低級アルコールの回収、精製、リサイクルを行う必要がなく、製造工程を簡略化することができる。さらに、着色抑制剤存在下におけるスルホン化により、白色に近い淡色の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩を得ることができる。また、好ましくは脱臭工程を行うことによって、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩自体の臭気を改善することができるため、従来のように洗浄剤組成物の組成が制限されることがなく、脂肪酸アルキルエステルの面倒な処理も必要ない。脱臭工程においては、特にフラッシュ法を用いると、簡単な操作で効果的に臭気を除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造プロセスの一例を示したフローチャートである。

【図2】 本発明の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造に用いる製造装置の概略構成図である。

【図3】 管型気液混相流反応（擬フィルム反応方式）を行う反応装置の一例を示した概略構成図である。

【図4】 図4(a)、図4(b)は、着色抑制剤の添加量と色調（カラー）の関係と、着色抑制剤の平均粒径と色調の関係の一例をそれぞれ示したグラフである。

【図5】 反応方式と着色抑制剤の効果を示したグラフである。

【図6】 エステル化工程におけるメタノール使用量を検討した実験結果を示したグラフである。

【図7】 加熱処理工程の効果について実験した結果を示したグラフである。

【図8】 過酸化水素による着色抑制効果について検討した結果を示したグラフである。

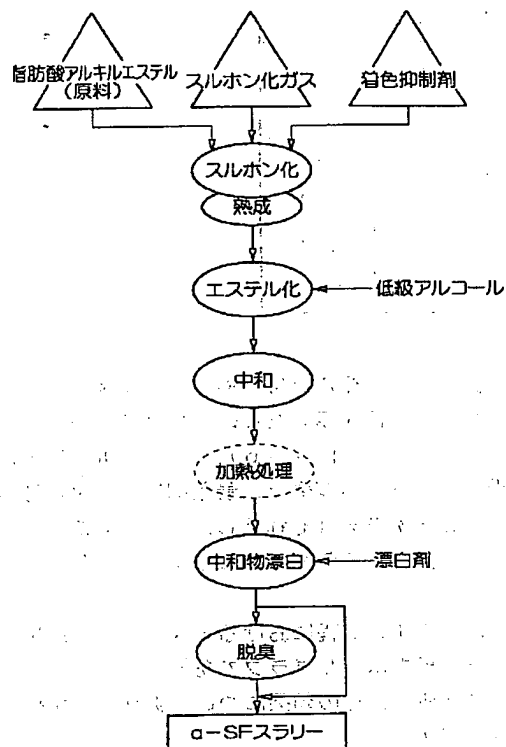
【図9】 図4～8に示した検討結果に基づいて行った実験における各工程の色調の変化を示したもので、図9(a)は、図2に示した槽型反応器を用いた実験結果、図9(b)は図3に示した擬フィルム反応方式のスルホン化装置を用いた実験結果を示した図である。

【図10】 従来の α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩の製造プロセスの一例を示したフローチャートである。

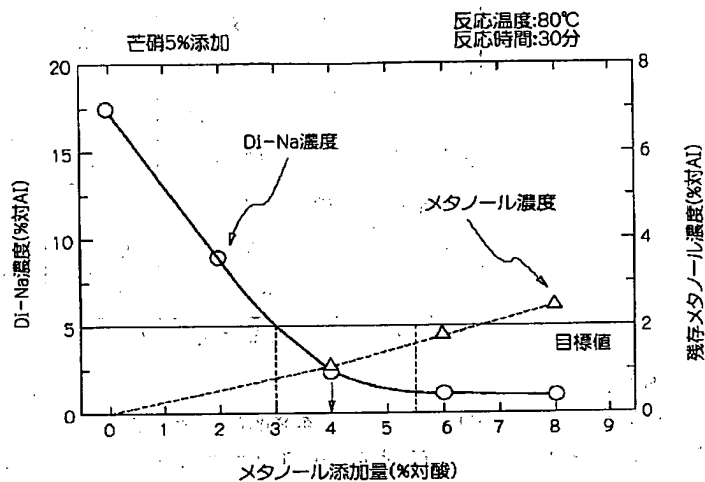
【符号の説明】

1…槽型反応器、4…ガス導入管、8…エステル化反応槽、9…低級アルコール供給ライン、11…中和ライン、11b…中和ミキサー、11c…プレミキサー、12…アルカリ供給ライン、13…循環ライン、14…漂白剤混合ライン、14a…漂白剤供給ライン、14b…ミキサー、15…漂白ライン、16…循環ライン、17…フラッシュ缶。

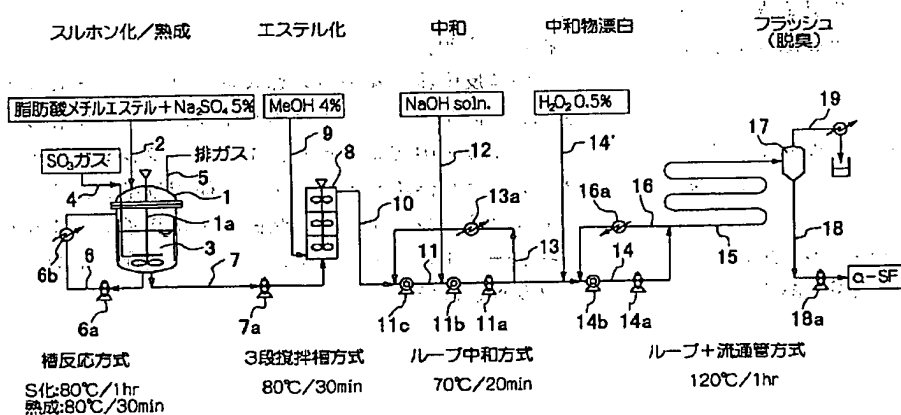
【図1】



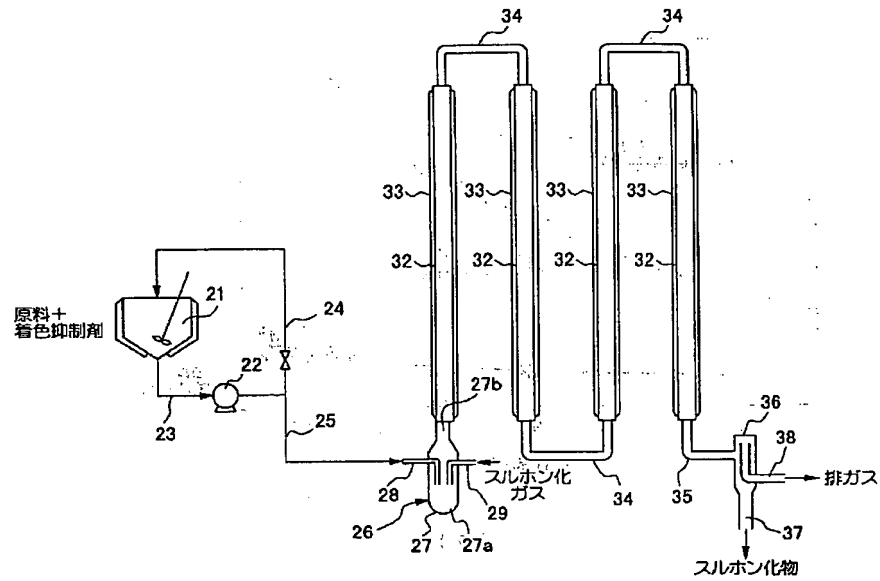
【図6】



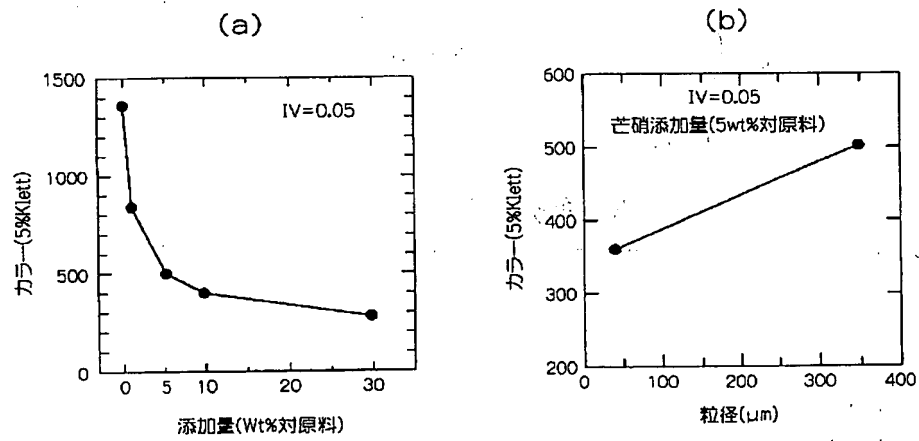
【図2】



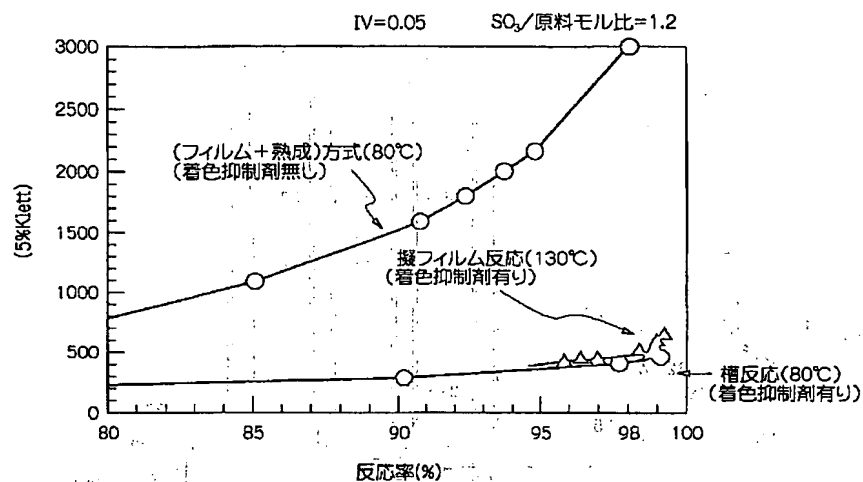
【図 3】



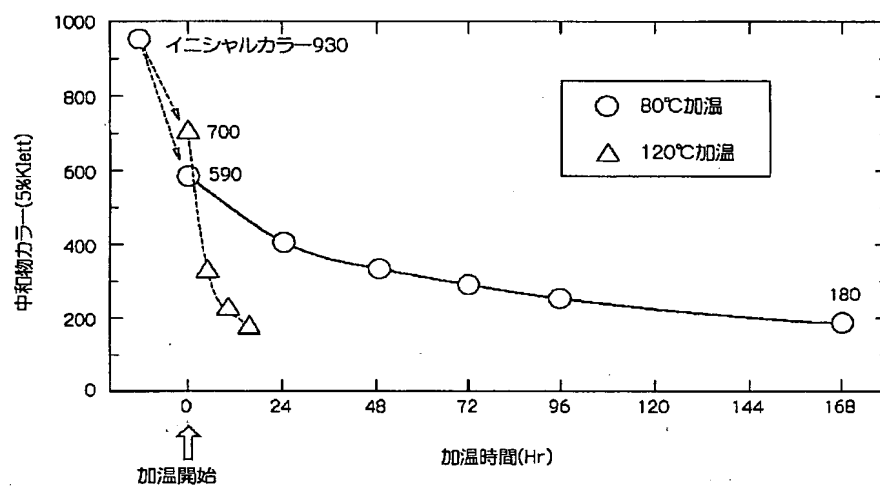
【図 4】



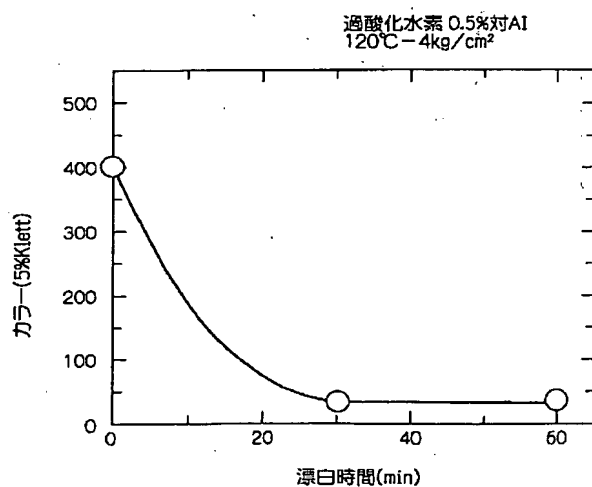
【図5】



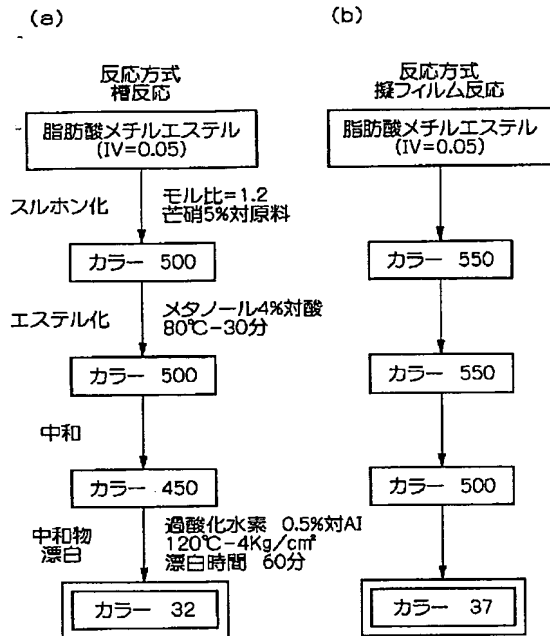
【図7】



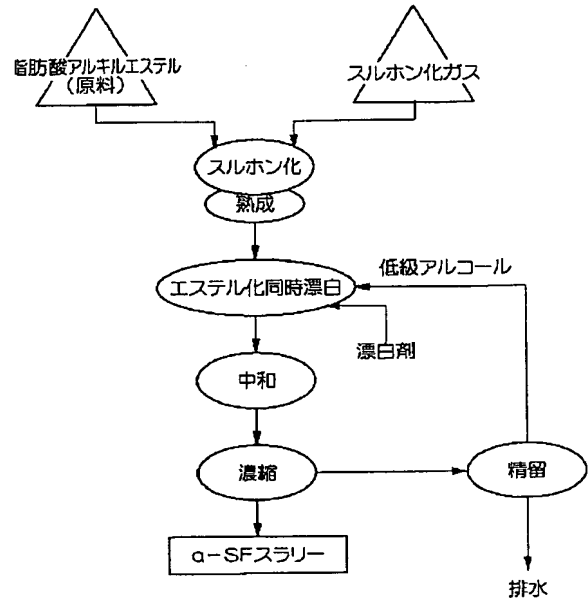
【図8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72) 発明者 西尾 拓
東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 的場 誠二
東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 宮脇 洋三
東京都墨田区本所一丁目 3 番 7 号 ライオン株式会社内

F ターム (参考) 4H006 AA02 AC61 AC90 AD11 AD16
AD17 AD30 BC51 BD70 BE03
BE10 BE11 BE12 BE13 BE14
BE43